Synthese von Indazolderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Edmund Fritzweiler

aus Brüssel, Belgien.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1892.

Leipzig-Reudnitz.

Druck von August Hoffmann.

1892.

Seinen teuren Eltern

aus Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0047

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium zu Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. Fischer, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Ganz besonders danke ich aber Herrn Prof. Dr. C. Paal für seine überaus liebenswürdige Unterstützung durch Rat und That bei dieser Arbeit, die auf seine Anregung entstanden ist.

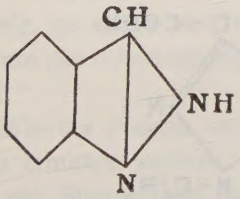
Einleitung.

Das Indazol wurde zuerst von E. Fischer und J. Kuzel[1]) dargestellt. Dieselben erhielten, bei Versuchen zur Darstellung von Anhydriden aus den o-Hydrazinderivaten aromatischer Säuren durch Erhitzen von o-Hydrazinzimmtsäure, nicht das erwartete Anhydrid, sondern Indazol, indem sich statt Wasser Essigsäure abspaltete und ein neuer stickstoffhaltiger Ring bildete:

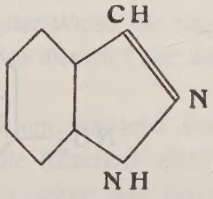
$$C_6H_4\begin{cases}CH:CH\cdot COOH\\NH\cdot NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH\\|\\N\end{cases}NH + CH_3\cdot COOH.$$

Ueber die Konstitutionsformel der neuen Base waren sich die genannten Forscher nicht klar, sondern stellten zuerst folgende mit I und II bezeichnete Formeln auf:

I



II



Jedoch bewiesen bald darauf in einer weiteren Abhandlung E. Fischer und J. Tafel[2]), dass dem Indazol die Konstitution

[1]) Ann. Chem. Pharm. 221 Seite 261.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 227 Seite 303.

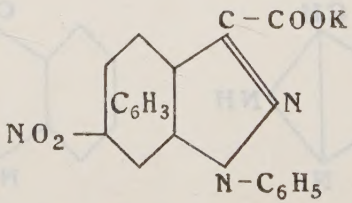
der Formel I zukommt. Die Formel II dagegen kommt, was von den Genannten ebenfalls bewiesen wurde, dem bis jetzt nur in Derivaten bekannten Isindazol zu.

Sie erhielten nämlich bei der Reduktion der o-Nitrosoaethylamidozimmtsäure, mit Zink und Essigsäure kein Hydrazin, sondern eine Carbonsäure, die sich in der Wärme in Kohlensäure und eine unbekannte Base spaltete. Da sie diese Base für ein Chinazolinderivat hielten, nannten sie den neuen Körper Aethylchinazol. Später wurde die Konstitution richtig erkannt und der Körper als Aethylmethylisindazol ausgesprochen. Dasselbe Isindazol entsteht auch bei der Reduktion des o-Nitrosoaethylamidoacetophenon.

V. Meyer[1]) und sodann H. Strassmann[2]) gelangten zu einem Abkömmling des Indazols, indem sie das Reaktionsprodukt von Dinitrophenylessigester auf Diazobenzolchlorid:

$$C_6H_3(NO_2)_2-C(=N-NH\cdot C_6H_5)-COOCH_3$$

mit alkoholischem Kali in der Wärme behandelten. Hierbei entsteht das Kaliumsalz der Nitrophenylisindazolcarbonsäure, dem folgende Konstitution zukommt:



O. N. Witt, E. Nölting und E. Grandmougin[3]) fanden, dass

[1]) Berichte XXII, 320.
[2]) Berichte XXIII, 714.
[3]) Berichte XXIII, 3635.

beim Diazotiren von Nitro-o-toluidin und nachfolgendem Erwärmen sich neben Nitrokresol zu gleichen Teilen Nitroindazol bildete. Dieses führten sie durch Reduktion in Amidoindazol über, aus welchem sie durch Diazotiren mit Aethylnitrit und Erwärmen die Amidogruppe eliminirten und so zum freien Indazol gelangten.

Ebenfalls das freie Indazol erhielt Fr. Heusler[1]) durch Kochen von Toluol-o-diazo-o-toluidin mit Essigsäureanhydrid nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)CH_3\\(2)N=N-NH\cdot C_6H_4CH_3\end{matrix} + O(C_2H_3O)2 =$$
$$C_7H_6N_2 + CH_3COOH + CH_3C_6H_4NHCOCH_3.$$

In neuerer Zeit nun machte C. Paal[2]) auf eine neue Synthese von Indazolderivaten aufmerksam, da durch Reduktion von o-nitrobenzylirten aromatischen Aminen mit Zinn und Salzsäure Abkömmlinge des Indazols von ihm erhalten wurden. Der genannte Forscher fand nämlich, dass sich bei der Reduktion von o-Nitrobenzylanilin nicht das erwartete Amidoprodukt, sondern unter Austritt von Wasserstoff Phenylindazol bildete. Nimmt man aber statt Zinn und Salzsäure gelindere Reduktionsmittel, z. B. Zinkstaub und Eisessig, so erhält man in normaler Weise die zugehörigen Derivate des o-Amidobenzylamin, in diesem Falle also dieses selbst.

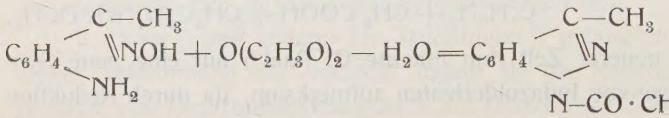
Wie der Prozess verläuft, konnte bis jetzt noch nicht genau ermittelt werden. Dass die Reaktion nicht so einfach von Statten geht, kann man schon aus den in nicht unbeträchtlichen Mengen auftretenden Nebenprodukten schliessen.

---

[1]) Berichte XXIV, 4160.
[2]) Berichte XXIII, 2634; XXIV, 959.

Über Derivate des Isindazols ist bis jetzt nur wenig veröffentlicht worden, und wären eigentlich nur die Versuche von K. Auwers und F. von Meyenburg[1]) anzuführen.

Diese erhielten nämlich durch Behandeln von Oximen aromatischer o-Amidoketone mit wasserentziehenden Mitteln in der Wärme in kleinen Mengen indazolartige Substanzen. Bessere Erfolge erzielten sie durch Behandeln des Oxim mit dem Beckmann'schen Gemisch, indem sie bei Anwendung desselben aus dem Oxim des o-Amidoacetophenon glatt zum Iz-1-3-acetylmethylisindazol gelangten, welchen Vorgang nachstehende Gleichung versinnbildlicht:



Der Beweis für die Richtigkeit obiger Formel wurde erbracht durch Überführung des Oxim des Acetyl-o-amidoacetophenon mittelst des Beckmann'schen Gemisches in dasselbe Isindazolderivat.

Das freie Isindazol ist, wie schon oben erwähnt, unbekannt, und führen die genannten Forscher an, dass die beiden Indazolformeln wahrscheinlich nur desmotrope Formen eines und desselben Körpers seien, so dass in ihnen das Imidwasserstoffatom nur in labiler Form gebunden sei.

Als letztes möge noch erwähnt werden, dass J. Eliasberg und P. Friedländer durch Diazotiren von o-Amidobenzaldehyd und Versetzen mit Natriumsulfit freies Indazol erhielten, wenn auch nur in sehr geringen Mengen.

Mit dem bis jetzt angeführten dürfte ein allgemeiner Ueberblick über die Litteratur des Indazols und seiner Ab-

---

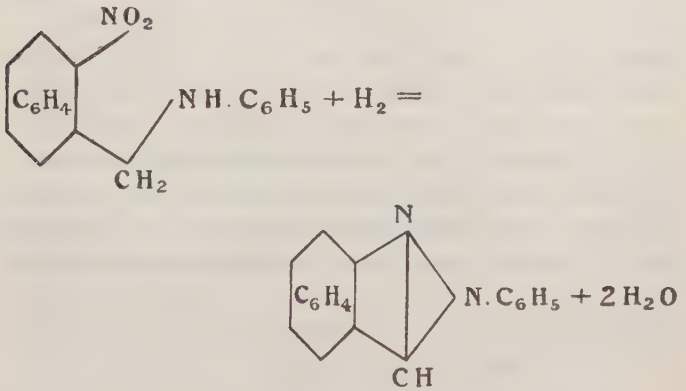
[1]) Berichte XXIV, 2370.

kömmlinge gegeben sein, und es mögen nun noch einige besondere Bemerkungen, die sich auf die vorliegende Arbeit beziehen, hier Platz finden.

Lellmann und Stickel[1]) haben zuerst gezeigt, dass o-Nitrobenzylchlorid mit Anilin und p-Toluidin unter Bildung der entsprechenden mononitrobenzylirten Amine nach folgender Gleichung reagirt:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2Cl\end{cases} + 2\,C_6H_5NH_2 = C_2H_1\begin{cases}NO_2\\CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5\end{cases} + C_6H_5NH_2\cdot HCl$$

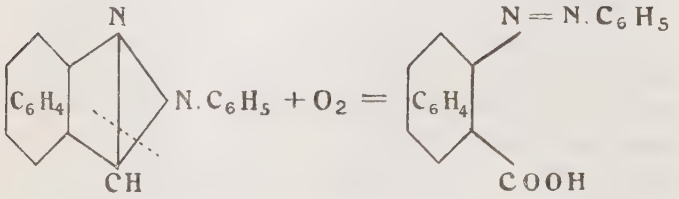
Wie schon oben erwähnt, hat C. Paal für das o-Nitrobenzylanilin nachgewiesen, dass dasselbe bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Phenylindazol übergeht. Folgende Gleichung veranschaulicht den Vorgang:



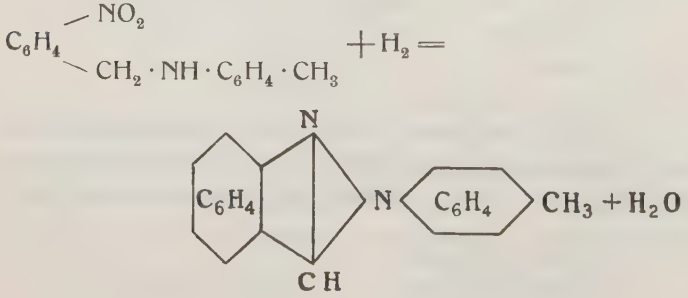
C. Paal[2]) hat ferner gefunden, dass die Indazolderivate die bemerkenswerte Eigenschaft zeigen, durch Behandlung mit Chromsäure fast quantitativ zu o-Azocarbonsäuren oxy-

[1]) Berichte XIX, 1604.
[2]) Berichte XXIV, 3058.

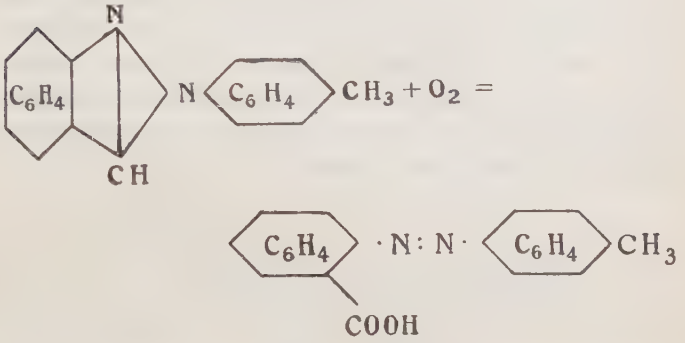
dirt zu werden, was folgende Gleichung für das Phenylindazol erläutert:



Diese o-Azocarbonsäuren gehen durch gelinde Reduktionsmittel in o-Hydrazocarbonsäuren über. Wendet man dagegen starke Reduktionsmittel an, so entstehen Benzidincarbonsäuren. Die Bildung dieser Benzidinderivate erscheint aber ausgeschlossen, wenn in dem ursprünglichen Indazolderivat die Parastellung des einen Benzolkernes besetzt ist. Um nun zu erforschen, wie in diesem Falle die Reduktion einer in Parastellung substituirten Azosäure verläuft, suchte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. C. Paal ein in der Seitenkette p-substituirtes Indazol auf synthetischem Wege darzustellen. Als Ausgangsmaterial diente das schon von Lellmann und Stickel (loc. cit.) erhaltene o-Nitrobenzyl-p-toluidin. Dieses wurde der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterworfen, wobei sich 2-(n)-p-Tolylindazol bildet:



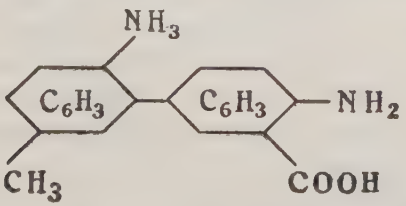
Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde die p-Toluol-o-azobenzoësäure erhalten:



Bei der Reduktion mit Zinkstaub in ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung entsteht daraus die entsprechende Hydrazosäure:

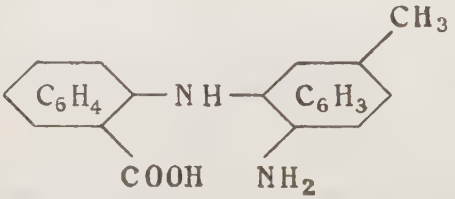
$$COOH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + H_2 = COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3.$$

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure dagegen kann, wie schon erwähnt, kein Benzidinderivat entstehen, es entstand aber eine mit der p-Toluolhydrazobenzoësäure isomere basische Säure $C_{14}H_{14}N_2O_2$. Es wäre also nur möglich, dass die Azosäure entweder in ein Derivat des Diphenylins von folgender Konstitution übergegangen ist:



oder dass jene eigentümliche Umlagerung eingetreten ist,

die von P. Jacobson und W. Fischer[1]), O. N. Witt und C. Schmidt[2]) und von E. Täuber[3]) beobachtet wurde, welche von p-substituirten Azoverbindungen zu Derivaten des o-Amidodiphenylamins gelangten. Unter dieser Annahme müsste sich im vorliegenden Falle aus der bei der Reduktion intermediär entstandenen p-Toluolhydrazobenzoësäure eine Carbonsäure des o-Amidotolylphenylamins gebildet haben von folgender, möglichen Formel:



Auch giebt die neue Säure im Gegensatz zur Benzidincarbonsäure (loc. cit.), welche zwei Moleküle Salzsäure bindet, nur ein Monochlorhydrat. Ebenso bilden auch die von P. Jacobson und W. Fischer (loc. cit.) und O. N. Witt und C. Schmidt (loc. cit.) beschriebenen Verbindungen nur Monochlorhydrate. Wäre dagegen die neue Säure eine methylirte Diphenylincarbonsäure, so müsste diese zwei Amidogruppen enthaltende Verbindung ebenso wie die Benzidincarbonsäure ein Bichlorhydrat geben. Von einer o-Amidotolylphenylamincarbonsäure kann man aber nur die Bildung eines Monochlorhydrates erwarten, wegen der geringen Basicität der in derselben vorhandenen Imidgruppe, welche die beiden Benzolkerne verbindet. Die Untersuchung über die Konstitution der neuen Säure konnte aber bis jetzt wegen Mangel an Material nicht fortgesetzt werden.

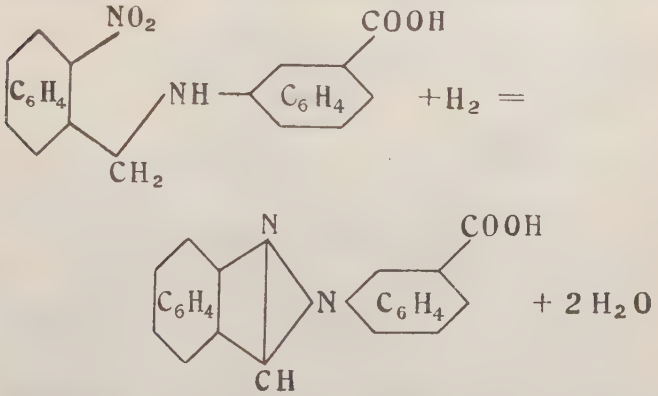
[1]) Berichte XXV, 992.
[2]) Berichte XXV, 1013.
[3]) Berichte XXV, 1019.

Nach der von Paal angegebenen Synthese von Indazolderivaten sind hauptsächlich nur halogen- und aethoxylsubstituirte Phenylindazole seither dargestellt worden. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob es ebenso gut gelingen würde, einen aromatischen Säurerest in das Indazol einzuführen und in wie weit das schon durch den Eintritt des negativen Phenylrestes in seinen basischen Eigenschaften stark geschwächte Phenylindazol dadurch seinen chemischen Charakter verändern würde.

Als Ausgangsmaterial nahm ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. C. Paal die m-Amidobenzoësäure[1]), auf welche o-Nitrobenzylchlorid in glatter Weise unter Bildung der o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure:

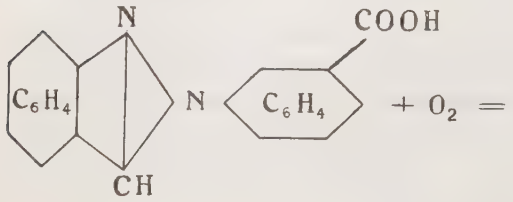
$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

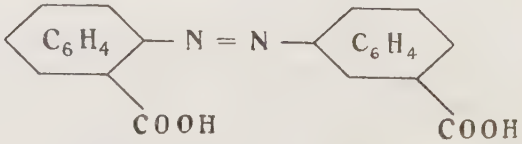
einwirkt. Unterwirft man diese Säure der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, so entsteht daraus die m-2(n)-Indazylbenzoësäure:



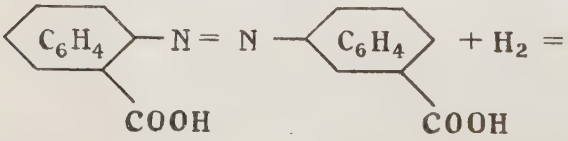
[1]) Die m-Amidobenzoësäure wird am besten dargestellt durch Reduktion der m-Nitrobenzoësäure mittelst Einleiten von Schwefelwasserstoff in deren kochende, ammoniakalische Lösung.

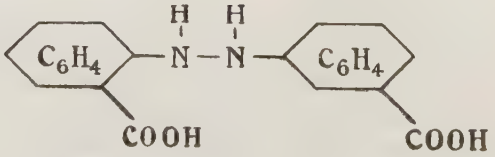
Diese wird durch Chromsäure oxydirt zu o-m-Azobenzoldicarbonsäure:



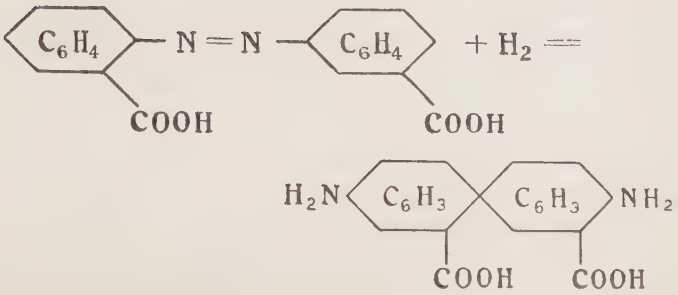


Diese Azosäure geht bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer oder essigsaurer Lösung in die o-m-Hydrazobenzoldicarbonsäure über:

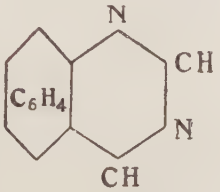




Wendet man dagegen Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel an, so lagert sich die intermediär entstehende Hydrazosäure um zu o-m-Benzidindicarbonsäure in folgender Weise:



Wie die freien o-nitrobenzylirten, aromatischen Amine bei Anwendung starker Reduktionsmittel in Indazole übergehen, so erhält man aus den Acylverbindungen dieser Amine bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Dihydrochinazoline von der allgemeinen Formel:



C. Paal mit M. Busch [1]) und Fr. Krecke [2]) erhielten auf diesem Wege mehrere Chinazolinderivate.

Die o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure wurde formylirt und acetylirt und die Acylderivate der Reduktion unterworfen. Trotz der Anwendung verschiedener Reduktionsmittel konnte aber keine der gesuchten Chinazolinbenzoësäuren erhalten werden.

---

[1]) Berichte XXII, 2683.
[2]) Berichte XXIII, 2634; XXIV, 3049.

Experimenteller Teil.

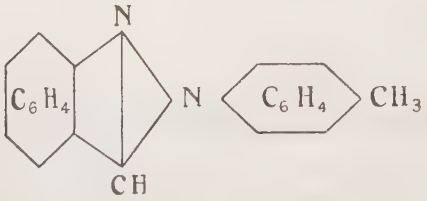
Ueber das 2-(n)-p-Tolylindazol.

Reduktion des o-Nitrobenzyl-p-Toluidin.

Zu diesem Zwecke wurde das o-Nitrobenzyl-p-Toluidin in der eben genügenden Menge absoluten Alkohols gelöst, die gleiche Gewichtsmenge granulirtes Zinn hinzugegeben und, während die Lösung am Rückflusskühler im Kochen erhalten wurde, nach und nach Salzsäure in kleinen Mengen durch das Kühlrohr hinzugefügt, bis fast alles Zinn in Lösung gegangen war. Wenn die Reaktion zu heftig wird, entfernt man für einige Zeit die Heizflamme. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde die Lösung von dem unverbrauchten Zinn in eine Schale abgegossen und erkalten gelassen. Hierbei krystallisirt das Zinndoppelsalz des 2-(n)-p-Tolylindazols in warzenförmigen, aus feinen weissen Nadeln bestehenden Knollen aus. In der von Zinndoppelsalz abfiltrirten Mutterlauge bleiben nur geringe Mengen des Indazols zurück neben p.Toluidin, das von einem nebenbei verlaufenden Spaltungsprozesse herrührt. Behufs Zerlegung des Zinndoppelsalzes in das freie Indazolderivat wurde dasselbe zuerst in einer Reibschale mit wenig gelbem Schwefelammon fein angerieben, sodann mit überschüssigem Schwefelammon in einen Kolben gespült und schwach erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung wegen des leichteren Filtrirens gehörig mit Wasser verdünnt und abfiltrirt. Auf dem Filter verblieb das Indazol als durch beigemengtes Schwefelzinn schwarz gefärb-

tes Pulver. Dasselbe wurde mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat eingeengt und zur Krystallisation gebracht. Das

2-(n)-p-Tolylindazol



krystallisirt in schönen, langen, weissen Spiessen. Es schmilzt bei 105° und destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Die Base ist leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigäther, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Das p-Tolylindazol besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Es löst sich in heisser, konzentrirter Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat in weissen Nadeln aus. Wasser dissociirt das Salz vollständig.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 % der theoretischen Menge.

Analyse:

I.

0,2498 gr. Substanz gaben
0,7417 gr. Kohlensäure und
0,1350 gr. Wasser.

II.

0,1822 gr. Substanz gaben
21,4 ccm Stickstoff bei
733 mm Barometerstand und
14° Temperatur.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$	I.	II.
C = 80,76 %	80,98 %	
H = 5,76 %	6,00 %	
N = 13,46 %		13,32 %

Oxydation des 2-(n)-p-Tolylindazol.

p-Tolylindazol wurde in der vier- bis fünffachen Menge Eisessig gelöst und Chromsäure nach und nach zugegeben, und zwar auf 3 Molecüle Indazol 4 Molecüle Chromsäure, die theoretisch berechnete Menge um nur eine Sprengung des Indazolringes herbeizuführen, da befürchtet wurde, dass durch einen zu grossen Überschuss an Chromsäure auch die Methylgruppe in Carboxyl umgewandelt werden könnte. Die Lösung wurde rückfliessend gekocht, bis sie eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde mit viel Wasser unter tüchtigem Umschütteln verdünnt. Hierbei fällt die neue Azosäure in halbfesten Flocken aus, die aber nach kurzer Zeit stets krystallinisch werden. Um unangegriffenes p-Tolylindazol zu entfernen, wurde die Azosäure in verdünntem Ammoniak gelöst, wobei sich herausstellte, dass ungefähr ein Drittel Substanz sich nicht oxydirt hatte, weshalb bei späteren Versuchen immer auf ein Molecül Indazol 2 Molecüle Chromsäure genommen wurden, ohne dass hierdurch eine durch weitergehende Oxydation allenfalls entstandene Azodicarbonsäure nachgewiesen werden konnte. Aus dem Filtrate der ammoniakalischen Lösung wurde die Azosäure wieder ausgefällt durch Zusatz von Salzsäure und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Die

p-Toluol-o-azobenzoësäure

erhält man aus konzentrirten Lösungen als verfilzte, orangerote, matte Nadeln, aus verdünnten Lösungen als mehr broncefarbene, glänzende, lange Nadeln, die den Schmelzpunkt 115° besitzen. Die neue Säure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, Choroform, Aceton und Essigäther, schwer in Ligroin.

Die Ausbeute beträgt 70—80 % der theoretischen Menge.

Analyse:

I.

0,2967 gr. Substanz gaben
0,7614 gr. Kohlensäure und
0,1386 gr. Wasser

II.

0,1832 gr. Substanz gaben
18,8 ccm Stickstoff bei
738 mm Barometerstand und
18° Temperatur.

Berechnet für:

$C_{14}H_{12}N_2O_2$	I.	II.
C = 70,00 %	69,98 %	
H = 5,00 %	5,18 %	
N = 11,66 %		11,50 %.

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich. Eine neutrale, wässerige Lösung des Ammonsalzes wurde

dargestellt durch Auflösen der Azosäure in wenig überschüssigem Ammoniak und Kochen der Lösung, bis der Geruch des letzteren verschwunden war. Das Ammonsalz dissoziirt nicht in der Hitze. Mit der so erhaltenen Lösung wurden folgende Reaktionen ausgeführt:

Beim Versetzen der Lösung mit Chlorbarium trat keine Fällung ein.

Ebenso erhalten sich Chlorcalcium und Magnesiumsulfat.

Aluminiumchlorid erzeugt einen roten, flockigen Niederschlag, der sich in Wasser beim Erhitzen nicht löst, sondern darin zu einer roten Masse zusammenschmilzt.

Mit Zinksulfat entsteht ein orangegefärbter Niederschlag, in siedendem Wasser nicht löslich.

Kupferacetat bewirkt eine gelbgrüne, flockige Fällung, die sich beim Kochen in ein schweres Pulver verwandelt.

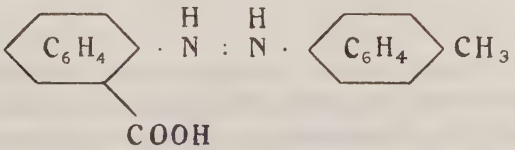
Silbernitrat erzeugt einen rötlichgelben, flockigen Niederschlag, der beim Erhitzen grösstenteils in Lösung geht.

Quecksilberchlorid giebt eine orangegefärbte Trübung, die sich durch Erhitzen nicht verändert, durch Schütteln aber zu roten, harzigen Flocken zusammenballt.

Bleiacetat fällt hellorangegefärbte Flocken, die in heissem Wasser zu einer roten Masse zusammenschmelzen.

Kadmiumsulfat fällt ebenfalls hellorangegefärbte Flocken, die aber beim Erhitzen in Lösung gehen.

p-Toluolhydrazo-o-benzoësäure.



Die Azosäure wurde in Alkohol gelöst, die Lösung abgekühlt und Zinkstaub zugegeben. Dann wurde sie mit eini-

gen Tropfen Eisessig versetzt, worauf sich die ursprünglich orangegefärbte Lösung beim Umschütteln sehr schnell entfärbte unter geringer Selbsterwärmung. Die Lösung wurde nun in Wasser filtrirt, wobei die Hydrazosäure in weissen, krystallinischen Flocken ausfiel. Die Azosäure wurde ebenso glatt in ammoniakalischer Lösung und bei gelinder Erwärmung durch Zinkstaub reduzirt. Im Filtrate des so erhaltenen Ammonsalzes der Hydrazosäure wurde diese selbst auf Zusatz von Mineralsäuren ebenfalls krystallinisch ausgefällt. Die Hydrazosäure ist leicht oxidirbar. In Lösung geht sie schon durch den Sauerstoff der Luft unter Rotfärbung langsam in die Azosäure über. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die neue Säure in Gestalt grosser, glänzender, schwachgelblich gefärbter Blätter, die den Schmelzpunkt 144° zeigen. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Säure sofort. Sie ist in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ausgenommen Ligroin.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse.

0,2510 gr. Substanz gaben
0,6367 gr. Kohlensäure und
0,1371 gr. Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}N_2O_2$	
C = 69,42 %	69,18 %
H = 5,78 %	6,07 %.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz wird aus seiner wässerigen Lösung auf Zusatz von konzentrirter Natronlauge in glänzenden Blättchen abgeschieden, die beim Erhitzen zu Oeltröpfchen zusammenschmelzen.

Die neutrale wässerige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Chorbarium einen weissen flockigen Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst.

Zinkchlorid fällt einen weissen, gallertartigen Niederschlag.

Bleiacetat erzeugt eine weisse, pulverige Fällung.

Silbernitrat bildet einen im Augenblick des Entstehens weissen Niederschlag, der sich sogleich schwarz färbt.

Quecksilberchlorid lässt einen feinflockigen gelblichen Niederschlag entstehen, der sich beim Erhitzen unter Schwarzfärbung zersetzt.

Kupferacetat giebt eine dunkelgrüne, flockige Fällung.

Isomere Säure

$C_{14}H_{14}N_2O_2$

p-Toluol-o-azobenzoësäure wurde in der eben genügenden Menge Alkohol gelöst, die gleiche Gewichtsmenge Zinn zugegeben und in die rückfliesssend kochende Lösung Salzsäure in kleinen Anteilen eingetragen, um einem zu stürmischen Verlaufe der Reaktion vorzubeugen. Die Lösung wurde sehr rasch farblos und gleichzeitig begann auch die Ausscheidung eines Zinndoppelsalzes in feinen weissen Nadeln, sodass nach kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Das Salz wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Natriumacetat im Ueberschuss versetzt, worauf sich die neue Säure in weissen, krystallinischen Flocken abschied. Die Fällung wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung getrocknet und abdestillirt, wobei die Säure als krystallinische Masse zurückblieb. Dieselbe wurde aus Essigäther umkrystallisirt und so in kurzen, zu Büscheln vereinigten weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 198° liegt, bei welcher Temperatur ein Zusam-

menschmelzen unter Aufschäumen stattfindet. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin. In Lösung oxydirt sich die neue Säure leicht, wobei sich die Flüssigkeit dunkel färbt unter Ausscheidung einer schwarzen, übelriechenden Schmiere. Auch die trocknen Krystalle werden bei längerem Liegen an der Luft durch Oxydation oberflächlich braun gefärbt.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 % der theoretischen Menge.

Analyse:

0,1940 gr. Substanz gaben
0,4950 gr. Kohlensäure und
0,1046 gr. Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}N_2O_2$	
C = 69,42 %	69,58 %
H = 5,78 %	5,98 %

Die Säure bildet in Wasser leicht lösliche Alkalisalze, die auf Zusatz von konzentrirten Alkalilaugen krystallinisch abgeschieden werden.

Die Lösung des Natronsalzes giebt mit Chlorbarium einen weissen, flockigen Niederschlag, der in der Siedhitze schmilzt.

Mit Chlorzink entsteht ein weisser, gallertiger Niederschlag.

Bleiacetat erzeugt eine weisse, schwere pulverige Fällung.

Mit Silbernitrat bildet sich ein weisser, pulveriger Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt.

Quecksilberchlorid giebt ebenfalls eine weisse, pulverige Fällung.

Kupferacetat erzeugt einen sich rasch zersetzenden, dunkelbraunen Niederschlag.

Das Chlorhydrat

$$C_{14}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$$

wurde durch Auflösen der Säure in heisser Salzsäure erhalten. Beim Erkalten schied sich das Salz in weissen Nadeln ab, die bei 245° unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen. Es ist fast unlöslich in konzentrirter Salzsäure, leichter löst es sich in heissem Wasser und Alkohol.

Analyse:

0,2750 gr. Substanz gaben

0,1424 gr. Chlorsilber

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}N_2O_2HCl$	
$HCl = 13{,}11\,\%$	$13{,}17\,\%$

Ueber die o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure und ihre Derivate.

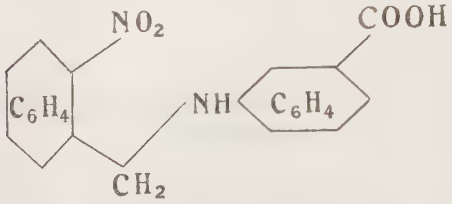
Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf m-Amidobenzoësäure.

o-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und m-Amidobenzoësäure (2 Mol.) wurden in der eben genügenden Menge Alkohol heiss gelöst und die Lösung am Rückflusskühler gekocht. Der Verlauf der Reaktion liess sich sehr gut verfolgen, da schon nach kurzer Zeit das Reaktionsprodukt sich als schweres, gelbes, krystallinisches Pulver auszuscheiden begann, wodurch besonders gegen Ende der Reaktion die Flüssigkeit stark stiess. Als nach ungefähr 6—7 Stunden der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte und der Geruch nach o-Nitrobenzylchlorid verschwunden war, wurde mit Kochen aufgehört und nach dem Erkalten abfiltrirt. Aus der Mutterlauge konnte durch Verdünnen mit Wasser noch ein kleiner Teil eines weniger reinen Produktes gewonnen werden. Zur vollständigen Entfernung von noch beigemengter, salzsaurer m-Amidobenzoësäure wurde die ganze Masse mit Wasser ausgekocht, in dem die m-Amidobenzoësäure leicht löslich ist, während die neue Säure darin auch in der Hitze vollständig unlöslich ist, und auf dem Filter mit heissem Wasser nachgewaschen.

Aus den vereinigten Waschwässern und Mutterlaugen, die nur noch als salzsaures Salz die eine Hälfte der angewandten m-Amidobenzoësäure enthielten, wurde die letztere zurückgewonnen durch Konzentriren der Flüssigkeit und Versetzen mit Natriumacetat.

Das ausgewaschene, krystallinische Pulver wurde aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sich die

o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure



in krystallinischen Krusten absetzt. Die Säure ist unlöslich in Wasser und Ligroin, schwerlöslich in Aether, Alkohol, Essigäther, Benzol und Aceton, leichtlöslich in Eisessig, aus welchem sie in Gestalt länglicher, gelber Blättchen erhalten wurde, die den Schmelzpunkt 170—171 zeigten.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse:

I.

0,3504 gr. Substanz gaben
0,7939 gr. Kohlensäure und
0,1453 gr. Wasser.

II.

0,2587 gr. Substanz gaben
23,5 ccm Stickstoff bei
735 mm Barometerstand und
12° Temperatur.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{12}N_2O_4$	I.	II.
C = 61,76 %	61,78 %	
H = 4,41 %	4,61 %	
N = 10,29 %		10,42 %.

o-nitrobenzyl-m-amidobenzoësaures Kali

$C_{14}H_{11}N_2O_4K$

Dasselbe wurde dargestellt durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali, Ausfällen des Salzes mit Aether und Umkrystallisiren aus wenig verdünntem Alkohol, aus welchem es sich in aus feinen gelben Nadeln zusammengesetzten Krusten abschied, die sich leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol lösen und bei ungefähr 196° unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen.

Analyse:

0,3625 gr. Substanz gaben

0,1005 gr. K_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{11}N_2O_4K$	
$K = 12{,}58\ \%$	$12{,}43\ \%$.

Die wässerige Lösung des Kalisalzes giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium amorphe, flockige gelbe Niederschläge, die beim Erhitzen wieder in Lösung gehen.

Magnesiumsulfat bewirkt nur eine schwache Trübung.

Mit Aluminiumchlorid entsteht ein schwachgelblicher, voluminösflockiger Niederschlag, der aber in heissem Wasser kaum löslich ist.

Ebenso verhält sich Zinksulfat.

Kupferacetat erzeugt einen flockigen, hellgrünen Niederschlag.

Silbernitrat fällt grosse, gelbliche, amorphe Flocken.

Quecksilberchlorid giebt nur eine Trübung.

Bleiacetat fällt gelbliche Flocken.

Kadmiumsulfat giebt ebenfalls grosse Flocken von gelblicher Farbe.

Eisenchlorid erzeugt einen hellbraunen, flockigen Niederschlag.

o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäureaetylester
$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

Der Ester wurde dargestellt durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die erwärmte alkoholische Lösung der Säure. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Teil des Esters aus. Er wurde durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt und zur Entfernung freier Säure mit stark verdünnter, wässeriger Natronlauge durchgeschüttelt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Der Ester wurde in kleinen, derben, bernsteinfarbenen Krystallen vom Schmelzpunkte 100° erhalten. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin.

Analyse:

I.

0,3154 gr. Substanz gaben
0,7409 gr. Kohlensäure und
0,1560 gr. Wasser.

II.

0,3013 gr. Substanz gaben
25,5 ccm Stickstoff bei
736 mm Barometerstand und
21° Temperatur.

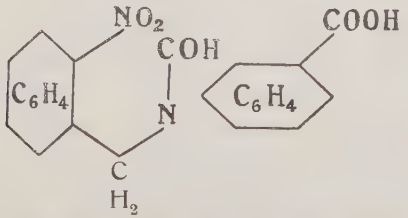
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{16}N_2O_4$	I.	II.
C = 64,00 %	64,06 %	
H = 5,33 %	5,49 %	
N = 9,33 %		9,32 %.

Versuche, durch vorsichtige Reduktion der o-Nitro-

benzyl-m-amidobenzoësäure mit Zinkstaub die o-Amidobenzyl-m-amidobenzoësäure zu erhalten, schlugen fehl. Krystallisirbare Reduktionsprodukte konnten nicht erhalten werden, sondern nur in geringen Mengen weisse, amorphe und stark zinkhaltige, flockige Niederschläge, die sich an der Luft sehr schnell unter Schwärzung zersetzten.

Einwirkung von Ameisensäure auf o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure.

o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure wurde in der drei- bis vierfachen Menge Ameisensäure vom spez. Gew. 1,20 aufgelöst und mehrere Stunden am Steigrohre in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten schied sich das Formylderivat als kompakter Krystallkuchen ab. Der Rest wurde durch Wasser aus der Mutterlauge ausgefällt. Beim Umkrystallisiren aus verdünnter Ameisensäure schied sich die o-Nitrobenzylformyl-m-amidobenzoësäure



in schwach bräunlich gefärbten, harten, gezähnten Prismen ab, die den Schmelzpunkt 195° zeigten. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Essigäther, leichter in heisser Ameisen- und Essigsäure, fast unlöslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse:

I.

0,1870 gr. Substanz gaben
0,4100 gr. Kohlensäure und
0,0754 gr. Wasser.

II.

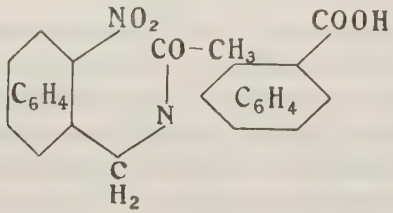
0,2641 gr. Substanz gaben
21,5 ccm Stickstoff bei
737 mm Barometerstand und
14° Temperatur.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{12}N_2O_5$	I.	II.
C = 60,00 %	59,79 %	
H = 4,00 %	4,47 %	
N = 9,33 %		9,28 %.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure

o-Nitrobenzyl-m-amydobenzoësäure wurde mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrid am Steigrohr mehrere Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugegeben und einige Stunden ruhig stehen gelassen, um das überschüssige Anhydrid zu zersetzen. Hierbei schied sich die acetylirte Säure in krystallinischen, gelben Flocken aus, die abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Die

o-Nitrobenzylacetyl-m-amidobenzoësäure



bildet so etwas schwächer gelbgefärbte Blättchen, wie die nicht acetylirte Säure, die bei 239° schmelzen. Die Säure ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Aceton, fast unlöslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse:

0,2804 gr. Substanz gaben
0,6286 gr. Kohlensäure und
0,1176 gr. Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}N_2O_5$	
C = 61,14 %	61,14 %
H = 4,46 %	4,65 %.

Reduktion der o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure.

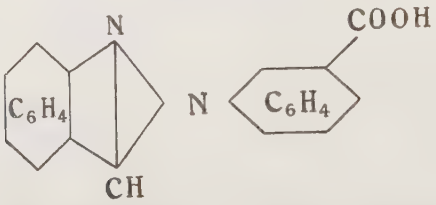
o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure wurde in analoger Weise wie das o-Nitrobenzyl-p-toluidin mit Zinn und Salzsäure reduzirt. Das Ende der Reaktion erkennt man an dem Hellwerden der ursprünglich dunkelgelben Lösung, in welcher die neue Säure als Zinndoppelsalz enthalten ist, welches sich beim Verdünnen mit wenig Wasser ölig abscheidet, durch viel heisses Wasser aber in seine Komponenten zerlegt wird.

Die Lösung wurde noch heiss in eine grosse Schale heissen Wassers unter Umrühren nicht zu rasch eingetragen, wobei sich das Reaktionsprodukt zum grössten Teil in weissen krystallinischen Flocken abschied, während ein kleinerer Teil unter Wasser zusammenschmolz und erst nach dem Erkalten fest wurde. Zur Reinigung wurde der abfiltrierte Niederschlag mit warmer verdünnter Natronlauge behandelt, wobei ein ziemlich beträchtlicher Teil nicht in Lösung ging, sondern wieder zusammenschmolz. Wie durch

Untersuchung festgestellt wurde, war dies der Aethylester der neuen Säure, dessen Bildung sich durch Einwirkung des salzsäurehaltigen Alkohols auf die freie Säure leicht erklärt.

Aus dem alkalischen Filtrat wurden durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure weisse, krystallinische Flocken abschieden, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die

m-2(n)-Indazylbenzoësäure



krystallisirt in konzentrisch gruppirten, weissen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 211° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther, Aceton und Eisessig, etwas schwerer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 50% der theoretischen Menge.

Analyse:

I.

0,2005 gr. Substanz gaben
0,5190 gr. Kohlensäure und
0,0780 gr. Wasser.

II.

0,2072 gr. Substanz gaben
21,5 ccm. Stickstoff bei
732 mm Barometerstand und
12° Temperatur.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{10}N_2O_2$	I.	II.
C = 70,58 %	70,59 %	
H = 4,21 %	4,32 %	
N = 11,76 %		11,85 %.

m-2(n)-indazylbenzoësaures Natron

$C_{14}H_9N_2O_2Na$.

Dieses Salz schied sich beim Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Natron als dicker, gelatinöser Niederschlag aus, der erst nach längerer Zeit krystallinisch wurde. Nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol wurde dasselbe völlig rein als weisses Krystallpulver erhalten vom Schmelzpunkt 234°—235°. Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Aus der wässerigen Lösung wird es durch konzentrirte Natronlauge in weissen, verfilzten Nädelchen abgeschieden.

Analyse:

0,3627 gr. Substanz gaben

0,0977 gr. Na_2SO_4

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_9N_2O_2Na$	
Na = 8,85 %	8,73 %.

Die wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit Chlorbarium einen weissen, voluminösen Niederschlag, in heissem Wasser ziemlich löslich, beim Erkalten fällt das Salz dann pulverig aus.

Mit Chlorcalcium entsteht ebenfalls ein weisser, voluminöser Niederschlag, der sich beim Erhitzen vollständig löst, dann aber sofort noch in der Hitze in kurzen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen auskrystallisirt.

Magnesiumsulfat giebt keinen Niederschlag.

Aluminiumchlorid giebt eine weisse, amorphe Fällung, die beim Kochen nicht verändert wird.

Zinksulfat verhält sich ebenso.

Kupferacetat giebt hellgrünlichblaue Flocken, unlöslich in der Hitze.

Silbernitrat giebt ein in weissen Flocken ausfallendes Salz, das in der Wärme unlöslich und beständig ist.

Quecksilberchlorid erzeugt eine milchig, weisse Trübung, die beim Erhitzen pulverig wird.

Bleiacetat giebt einen weissen, amorphen, flockigen Niederschlag, der beim Kochen zusammenschmilzt.

Kadmiumsulfat fällt weisse in der Hitze unlösliche und sinternde Flocken.

Kobaltnitrat bewirkt eine rosagefärbte, amorphe, flockige Fällung, die beim Erwärmen in Lila übergeht.

Eisenchlorid giebt chamoisfarbene Flocken.

Der Charakter der m-2(n)-Indazylbenzoësäure ist ein sehr schwach basischer geworden durch den Eintritt von Carboxyl in den Phenylrest, da das Zinndoppelsalz der Säure schon durch Wasser in seine Komponenten zerfällt, während das Zinndoppelsalz des Phenylindazols erst durch Schwefelammonium zerlegt werden muss. Mit Mineralsäuren giebt die Indazylbenzoësäure nur sehr unbeständige Salze, die ebenfalls durch Wasser dissoziirt werden. Sie löst sich, wenn auch etwas schwierig, in konzentrirter, heisser Salzsäure; beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in feinen, weissen, verfilzten Nädelchen aus. Das Sulfat krystallisirt aus mässig verdünnter, überschüssiger Schwefelsäure in radialfaserigen, weissen Kügelchen und schmilzt unter Zersetzung bei ungefähr 146—148°.

m-2(n)-Indazylbenzoësäureaethylester

Der Ester entstand, wie schon erwähnt, als Nebenprodukt bei der Darstellung der freien Säure und blieb als unlöslich zurück, als die Säure zur Reinigung in verdünnter wässeriger Natronlauge gelöst wurde. Derselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt und wurde so in schönen, weissen Nadeln oder bei langsamer Verdunstung des Alkohols in wasserhellen, ziemlich grossen Krystallen erhalten, die den Schmelzpunkt 92 zeigten und sich unzersetzt verflüchtigen liessen. Um nachzuweisen, dass der neue Körper der Aethylester der Indazylbenzoësäure war, wurde derselbe durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali verseift, wobei in quantitativer Ausbeute die freie Säure erhalten wurde, die an ihrer Krystallform und dem Schmelzpunkt 211° bestimmt erkannt wurde.

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Essigäther, Benzol und Chloroform, etwas weniger leicht in Ligroin.

Ungefähr der fünfte Teil der Säure wurde bei der Reduktion esterifizirt.

Analyse:

I.

0,3320 gr. Substanz gaben
0,8776 gr. Kohlensäure und
0,1590 gr. Wasser.

II.

0,2203 gr. Substanz gaben
0,5840 gr. Kohlensäure und
0,1091 gr. Wasser.

III.[a]

0,3605 gr. Substanz gaben
32,0 ccm Stickstoff bei
740 mm Barometerstand und
15° Temperatur.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{16}H_{14}N_2O_2$	I.	II.	III.
C = 72,18 %	72,09 %	72,26 %	
H = 5,26 %	5,32 %	5,50 %	
N = 10,53 %			10,12 %

Versuche zur Reduktion der Formyl-o-nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure.

Durch Reduktion dieser Säure in der bei der m-2(n)-Indazylbenzoësäure beschriebenen Weise mit Zinn und Salzsäure sollte die m-3(n)-Dihydrochinazolylbenzoësäure dargestellt werden. Wegen der Schwerlöslichkeit der formylirten Säure löste sich ein Teil derselben in dem heissen Alkohol — der absichtlich nicht in zu grosser Menge zugegeben wurde, um nicht durch eine sehr verdünnte Lösung die Reaktion zu beeinträchtigen — nicht gleich auf, ging aber während des Verlaufs der Reaktion in Lösung. Beim Einschütten der Lösung nach beendeter Reduktion in Wasser schieden sich weisse Flocken aus. Dieselben wurden abfiltrirt und durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen mit Essigsäure gereinigt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurden ebensolche weisse Nadeln erhalten, in denen auch die m-2(n)-Indazylbenzoësäure krystallisirt. Auch der Schmelzpunkt war derselbe 211°.

Die nachstehenden Analysen bestätigten die Vermutung, dass sich, ähnlich wie beim Lellmann'schen o-Nitrobenzyl-

p-acettoluid[1]) die Formylgruppe abgespalten hatte und sodann aus der zurückgebildeten freien Säure das entsprechende Indazolderivat sich bildete, und zwar in überwiegender Menge.

Analyse:

I.

0,3694 gr. Substanz gaben
0,9560 gr. Kohlensäure und
0,1475 gr. Wasser.

II.

0,2269 gr. Substanz gaben
0,5880 gr. Kohlensäure und
0,0918 gr. Wasser.

III.

0,3402 gr. Substanz gaben
32,0 ccm Stickstoff bei
740 mm Barometerstand und
23° Temperatur.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_{10}N_2O_2$	I.	II.	III.
C = 70,58%	70,58%	70,67%	
H = 4,21%	4,43%	4,49%	
N = 11,76%			11,53%

Aus der Mutterlauge konnten nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff nur amorphe Säuren in sehr geringen Mengen erhalten werden.

Um ein Abspalten der Formylgruppen zu verhüten, wurden schwächere Reduktionsmittel angewandt. Doch die Reduktion verlief auch bei Anwendung von Zinkstaub in salzsaurer und essigsaurer Lösung nicht besser und waren

[1]) Söderbaum u. Widmann Berichte XXIII, 2187. Lellmann Berichte XXIV, 718.

die Ausbeuten so gering, dass von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden musste.

Der schlechte Erfolg bei den eben geschilderten Versuchen dürfte wohl mit auf die Schwerlöslichkeit der formylirten Säure in genannten Lösungsmitteln zurückzuführen sein. Da die Säure in starker Ameisensäure etwas leichter löslich ist, wurde noch ein Reduktionsversuch in ameisensaurer Lösung gemacht.

Die Formylverbindung wurde in der genügenden Menge Ameisensäure vom spez. Gewicht 1,20 gelöst und Zinkstaub in kleinen Anteilen beigegeben, wobei sich die Lösung ziemlich stark erhitzte. Nach beendeter Reduktion wurde von Zinkstaub abfiltrirt. Aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von Wasser nichts aus. Dagegen wurde die Lösung auf Zusatz überschüssiger, stark konzentrirter Natronlauge, nachdem zuerst ausgefallenes Zink wieder in Lösung gegangen war, milchig trüb, durch Ausscheidung feiner Oeltröpfchen, die nach einiger Zeit und öfterem Schütteln krystallinisch erstarrten. Das so erhaltene Natronsalz wurde auf Glaswolle abgesaugt, mit konzentrirter Natronlauge nachgewaschen und dann in Wasser gelöst, aus welcher Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure die neue Verbindung in weissen krystallinischen Flocken gefällt wurde. Dieselben wurden aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich sind, umkrystallisirt und so in derben, schwach bräunlich gefärbten Nadeln erhalten, die durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Kochen mit Thierkohle rein weiss wurden. Der Schmelzpunkt ist 157°.

Die Analysen ergaben Zahlen, die aber weder auf die m-3(n)-Dihydrazochinazolylbenzoësäure noch auf die Formyl-o-amidobenzyl-m-amidobenzoësäure stimmen.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet die

Säure Wasser und Kohlensäure ab und geht in ein amorphes Produkt über.

Analyse:

I.

0,2678 gr. Substanz gaben
0,6743 gr. Kohlensäure und
0,1460 gr. Wasser.

II.

0,2362 gr. Substanz gaben
0,5941 gr. Kohlensäure und
0,1300 gr. Wasser.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{15}H_{12}N_2O_2$	$C_{15}H_{14}N_2O_3$	I.	II.
C = 71,43 %	66,66 %	68,67 %	68,59 %
H = 4,76 %	5,18 %	6,05 %	6,11 %

Die Konstitutionsformel konnte bis jetzt nicht ermittelt werden.

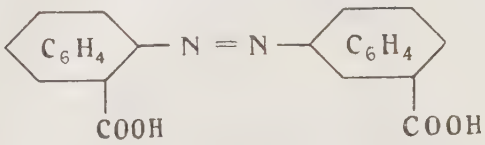
Oxydation der m-2(n)-Indazylbenzoësäure.

Wie schon Eingangs erwähnt, wird die Indazylbenzoësäure, wie alle aus o-nitrobenzylirten Aminen dargestellte Indazolderivate, durch Oxydation unter Sprengung des Indazolringes in ein Derivat des Azobenzols übergeführt.

Die Indazylbenzoësäure (ein Mol.) wurde in der schon bei der Darstellung der p-Toluol-o-azobenzoësäure beschriebenen Weise durch Chromsäure (zwei Mol.) in Eisessiglösung oxydirt. Nachdem die rückfliessend kochende Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hatte, wurde dieselbe abgekühlt und unter Umschütteln mit viel Wasser verdünnt, wodurch die neue Azosäure in ziegelroten, krystallinischen Flocken abgeschieden wurde. Dieselben wurden

nach einiger Zeit abfiltrirt und auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen. Durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und Wiederausfällen nach nochmaligem Filtriren mit verdünnten Säuren wurden geringe Verunreinigungen entfernt. Aus Eisessig umkrystallisirt, wurde die

o-m-Azobenzoldicarbonsäure



in schön roten, aus feinen Nadeln bestehenden, warzigen Knollen erhalten, die den Schmelzpunkt 237° zeigen, bei welcher Temperatur auch Zersetzung eintritt. Die Säure ist leicht löslich in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, Aether, Essigäther und Aceton, sehr schwer in Chloroform und fast gar nicht in Benzol und Ligroin.

Analyse:

I.

0,2521 gr. Substanz gaben
0,5727 gr. Kohlensäure und
0,0889 gr. Wasser.

II.

0,3101 gr. Substanz gaben
28,4 ccm Stickstoff bei
742 mm Barometerstand und
20° Temperatur.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{10}N_2O_4$	I.	II.
C = 62,22 %	61,95 %	
H = 3,70 %	3,92 %	
N = 10,37 %		10,26 %.

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz schied sich aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von konzentrirter Natronlauge nach einigem Stehen in kleinen, gelben Nadeln ab.

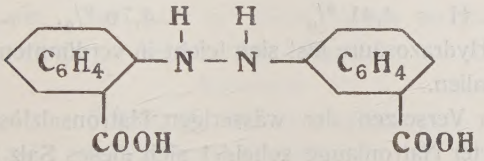
Die neutrale, wässerige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Chlorbarium in der Kälte keine Fällung, beim Kochen fällt das Bariumsalz in schönen, orangeroten Nädelchen aus.

Zinkchlorid giebt einen eigelben, pulverigen Niederschlag, der in der Hitze unlöslich ist.

Bleiacetat, Quecksilberchlorid und Silbernitrat erzeugen ähnliche Fällungen wie das Zinksalz.

Kupferacetat giebt einen voluminösen, grasgrünen Niederschlag, der sich beim Erhitzen dunkel färbt.

o-m-Hydrazobenzoldicarbonsäure.



Da die Azosäure, wie oben angeführt, in Alkohol etwas schwer löslich ist, wurde die Reduktion in alkalischer Lösung ausgeführt. Die Azosäure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, zum Sieden erhitzt und sodann Zinkstaub unter Umschütteln zugegeben; hierbei geht die Reduktion fast momentan vor sich, und die Lösung wird rasch farblos. Aus dem abgekühlten Filtrat wurde durch verdünnte Essigsäure die Hydrazosäure in weissen, krystallinischen Flocken ausgefällt. Da dieselben aber etwas zinkhaltig waren, wurde mit Aether extrahirt und der nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene Rückstand aus verdünntem Alkohol, indem die Hydrazosäure sich leichter als in absolutem löste,

umkrystallisirt. Die neue Säure wurde so in feinen, moosartig verzweigten, fast weissen Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit erfüllten, erhalten. Sie schmilzt bei 206° unter Zersetzung. Sie ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, Essigäther, Aceton, fast unlöslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. Durch Oxydation wird die Azosäure glatt zurückgebildet.

Analyse:

I.

0,2476 gr. Substanz gaben
0,5602 gr. Kohlensäure und
0,1060 gr. Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{12}N_2O_4$	
C = 61,76 %	61,71 %
H = 4,41 %	4,76 %.

Die Hydrazosäure löst sich leicht in verdünnten, wässerigen Alkalien.

Beim Versetzen der wässerigen Natronsalzlösung mit konzentrirter Natronlauge scheidet sich dieses Salz in öligen Tröpfchen aus, die nach einiger Zeit krystallinisch werden.

Durch Chlorbarium wird die neutrale, wässerige Lösung des Ammonsalzes auch in der Hitze nicht gefällt.

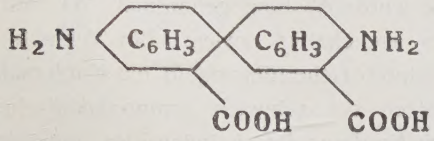
Zinkchlorid giebt einen weissen, gallertigen Niederschlag.

Bleiacetat bewirkt eine weisse, fein pulverige Fällung.

Silbernitrat fällt ein weisses, flockiges Salz, das jedoch äusserst unbeständig ist und sich schon in der Kälte fast augenblicklich schwarz färbt.

Kupferacetat giebt einen dunkelgrünen, flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen unter Bildung von Kupferoxydul zersetzt wird.

o-m-Benzidindicarbonsäure



o-m-Azobenzoldicarbonsäure wurde in heisser, alkoholischer Lösung der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Die Reaktion ging unter Entfärbung der ursprünglich schön rot gefärbten Lösung rasch vor sich. Die Lösung wurde von dem ungelöst gebliebenen Zinn abgegossen und mit Wasser verdünnt, worauf das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde eingeengt. Beim Erkalten schied sich das Bichlorhydrat der Benzidinsäure in weissen, radialfaserigen Kugeln aus. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in konzentrirter Salzsäure.

Analyse:

0,2550 gr. Substanz gaben
0,1958 gr. Chlorsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{12}N_2O_4 \cdot 2HCl$	
$HCl = 21{,}15\,\%$	19,53 %.

Wie aus der Analyse hervorging, war das Salz noch nicht ganz rein. Es hielt hartnäckig Zinn zurück, das sich auch durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht entfernen liess. Durch Natriumacetat wurde aus der konzentrirten, wässerigen Lösung des Salzes die freie o-m-Benzidindicarbonsäure in weissen, krystallinischen Flocken abgeschieden. Die Säure ist schwer löslich in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien. Sie lässt sich nicht unzersetzt

verflüchtigen und schmilzt erst bei hoher Temperatur. Von einer Analyse wurde Abstand genommen, da sich die Säure ebenfalls als aschehaltig erwies. Ein Versuch die Säure zu reinigen, durch Ueberführung in ein Kupfersalz, welches durch Versetzen der schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Kupferacetat als hellgrüner, pulveriger Niederschlag erhalten wurde, und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff führte zu keinem Resultat, da das Salz in Wasser etwas löslich war und so beim Auswaschen zum grössten Teil verloren ging. Zu weiteren Versuchen reichte die vorhandene Menge nicht mehr aus.